

RESERVOIR D'HYDROGENE A BASE DE NANO-STRUCTURES DE SILICIUM

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un réservoir d'hydrogène, à pression atmosphérique, à base de nano-structures de silicium. Elle s'applique en particulier au domaine des piles à combustible (nano-, micro- et
10 macro-piles). Elle peut également s'appliquer au domaine des moteurs à hydrogène (nano-, micro- et macro-moteurs).

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

15 L'hydrogène est actuellement un vecteur énergétique très fortement pressenti. Son stockage constitue un des points cruciaux du développement des piles à combustible, quel que soit le type d'application, ou des dispositifs de taille réduite.

20 Il est connu de stocker de l'hydrogène dans des réservoirs cryogéniques ou sous pression. Ces solutions ne sont pas compatibles, et raisonnablement envisageables, dans certains domaines et en particulier pour des dispositifs portables (téléphones,
25 ordinateurs, petits dispositifs électroniques). Ce constat est valable dans une moindre mesure dans le domaine des transports terrestres. Il n'est en effet pas aisé de réaliser des réservoirs sous les très hautes pressions (supérieures à 500 bars) nécessaires
30 pour disposer d'une autonomie suffisante. De plus, le

stockage sous très haute pression pose clairement le problème de la sécurité. Quant aux solutions cryogéniques, elles sont pénalisées par le mauvais rendement du procédé de liquéfaction de l'hydrogène.

5 Pour tout type d'application, de nombreux industriels essaient de contourner les difficultés de stockage de l'hydrogène pur en utilisant des combustibles intermédiaires (méthanol, gaz naturel, hydrocarbures...) qui imposent une opération de reformage
10 pour extraire localement l'hydrogène. Le reformage de combustibles intermédiaires soulève principalement un problème de pollution (dégagement de gaz carbonique) et un problème de rendement énergétique global du système. De plus, il semble, concernant le méthanol, que des
15 dispositions vont être prises en Europe pour limiter son utilisation au regard de sa toxicité vis-à-vis des nappes phréatiques entre autres.

De manière industrielle, le stockage à pression atmosphérique de l'hydrogène est possible dans
20 des réservoirs utilisant des hydrures métalliques solides. Ces matériaux offrent à priori des perspectives intéressantes mais ils ont comme inconvénient leur faible énergie massique.

De façon plus futuriste, des travaux sont
25 actuellement menés sur le stockage de l'hydrogène dans des nanotubes de carbone. Malgré les perspectives très prometteuses des nanotubes de carbone, il reste à résoudre le problème de leur fabrication massive.

De façon générale, concernant le stockage
30 de l'hydrogène, on peut se référer au document

suivant : « Hydrogen Storage », MRS Bulletin, volume 27, N°9, septembre 2002, pages 675 à 716.

L'hydrogène est de plus en plus considéré comme une solution intéressante comme source
5 énergétique dans le cadre d'un développement durable et d'une entrée dans une ère de raréfaction des combustibles fossiles et fissibles.

Par ailleurs, il a été observé que les nano-structures du silicium méso-poreux et nano-poreux
10 sont susceptibles de retenir l'hydrogène à la pression atmosphérique, sous forme de liaisons Si-H_x (x pouvant prendre les valeurs 1, 2 ou 3) suite au contact avec une solution d'acide fluorhydrique utilisée pendant un procédé d'anodisation. Cependant, aucune mesure
15 expérimentale de la possibilité que présente le silicium de ces structures à retenir l'hydrogène n'a été effectuée. De même, aucune étude sur l'influence de la morphologie poreuse à nano-échelle sur la capacité de stockage n'a été menée. Cette capacité à stocker
20 l'hydrogène n'est a priori pas dépendante de la nature de l'acide utilisé. On peut se référer à ce sujet aux documents suivants :

- « Chemical composition of fresh porous silicon » de A. Grosman et al., dans « Properties of
25 porous silicon », édité par L. Canham, INSPEC, Londres, Royaume-Uni, 1997, pages 145 à 153 ;

- « Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures » de D. Kovaler et al., Physical Review
30 Letters, Volume 87, N° 6, août 2001, 068301.

Après des estimations théoriques, les auteurs de ces articles parviennent à la conclusion que la capacité de stockage d'hydrogène sur de telles structures n'est pas élevée.

5

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Pour remédier aux inconvénients de l'art antérieur, l'invention propose un nouveau réservoir d'hydrogène dont les capacités volumique et massique de
10 stockage de l'hydrogène sont comparables ou meilleures que celles des moyens de stockage actuels. Le stockage peut être obtenu de manière simple et à pression atmosphérique, ce qui est un gage de sécurité. Ce réservoir peut être fabriqué en quantités massives et à
15 bas coûts par les techniques bien connues de l'industrie du silicium. La fabrication de ce réservoir est compatible avec diverses technologies de réalisation de piles à combustible de différentes gammes de puissance.

20 L'invention a donc pour un objet un réservoir d'hydrogène comprenant une substance apte à stocker l'hydrogène, caractérisé en ce que ladite substance est constituée de silicium nano-structuré.

Par silicium nano-structuré, on entend une
25 nano-structure présentant une surface spécifique élevée (plus grande que $100 \text{ m}^2/\text{cm}^3$), c'est-à-dire une nano-structure qui contient des nano-cristallites ou des nano-particules de silicium de diverses formes géométriques, interconnectées ou non entre elles, dont
30 au moins une dimension est inférieure ou égale à 100 nm et dont la somme des surfaces de chaque nano-

cristallite et/ou nano-particule est plus grande que la surface planaire occupée par la nano-structure.

Avantageusement, ladite substance est constituée de nanostructures de silicium méso-poreux et/ou nano-poreux.

La morphologie initiale du silicium à nano-structurer peut être choisie parmi le silicium monocristallin, le silicium polycristallin et le silicium amorphe.

Selon un mode particulièrement avantageux la substance est constituée de silicium nano-structuré, poreux et compacté ou, plus avantageusement encore, de silicium nano-structuré, poreux, broyé et compacté.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un réservoir d'hydrogène, caractérisé en ce qu'il consiste à porosifier du silicium pour obtenir des nano-structures de silicium méso-poreux ou nano-poreux et à y stocker de l'hydrogène en créant des liaisons chimiques entre l'hydrogène et le silicium.

La création des liaisons chimiques entre l'hydrogène et le silicium peut être obtenue par l'intermédiaire d'un acide.

Le procédé de fabrication peut consister à faire subir à du silicium monocristallin, polycristallin ou amorphe une anodisation électrochimique mettant en œuvre un acide et permettant d'obtenir simultanément la porosification du silicium et le stockage de l'hydrogène.

L'acide mis en œuvre peut être de l'acide fluorhydrique.

Le procédé de fabrication peut comprendre en outre une étape postérieure consistant à compacter (c'est-à-dire à supprimer le vide entre les nano-cristallites) le silicium nano-structuré. Il peut aussi
5 comprendre, avant l'étape de compactage, une étape de broyage du silicium nano-structuré. L'étape de broyage permet d'obtenir une poudre de silicium nano-structuré.

L'invention a encore pour objet un procédé d'utilisation d'un réservoir d'hydrogène tel que défini
10 ci-dessus, caractérisé en ce que de l'hydrogène étant stocké dans le réservoir, le procédé comprend une étape consistant à provoquer la rupture des liaisons chimiques entre l'hydrogène et le silicium pour extraire l'hydrogène.

15 La rupture des liaisons chimiques entre l'hydrogène et le silicium peut être provoquée par un apport d'énergie choisie parmi l'énergie chimique, l'énergie thermique, l'énergie mécanique (par exemple dégagée à la suite d'une compression), l'énergie d'un
20 rayonnement et l'énergie d'un champ électrique.

Avantageusement, le procédé d'utilisation comprend une étape de recharge du réservoir consistant à mettre en contact ladite substance avec un acide.

L'invention a encore pour objet un système
25 à pile à combustible, une pile à combustible, un système à moteur à hydrogène ou un moteur à hydrogène comprenant un tel réservoir d'hydrogène.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

30 La porosification du silicium, monocristallin, polycristallin ou amorphe, à l'échelle

nanométrique par anodisation électrochimique permet la création de pores nanométriques entraînant la fragilisation de sa structure initiale, fragilisation qui est exploitée avantageusement par l'invention. La
5 taille des nano-cristaux obtenus et le niveau de fragilisation de la couche nano-structurée sont déterminés en fonction du substrat choisi initialement et des paramètres d'anodisation (courant d'anodisation, composition de la solution électrochimique). Deux
10 morphologies typiques peuvent être obtenues qui peuvent être désignées sous les expressions « nano-éponge » et « nano-colonne ».

Cette opération d'anodisation électrochimique du silicium comprenant le contact avec
15 un acide, par exemple l'acide fluorhydrique, permet le stockage d'hydrogène à la pression atmosphérique sous forme de liaisons Si-H_x (x pouvant prendre les valeurs 1, 2 ou 3). L'efficacité de ce stockage atteint expérimentalement le niveau d'environ 3 millimoles par
20 cm³ (pour les nano-colonnes) sans aucune optimisation du procédé. Ces valeurs peuvent être augmentées théoriquement d'un facteur 10, c'est-à-dire atteindre 30 millimoles par cm³, en utilisant le silicium nano-poreux (du type nano-éponge). Ceci s'explique par la
25 taille des nano-cristallites qui est environ 10 fois inférieure à celle des nano-cristallites de silicium méso-poreux (à porosité équivalente). Autrement dit, cela conduit à la multiplication par 10 de la surface spécifique de stockage et donc à la multiplication par
30 10 du nombre d'atomes d'hydrogène stockés sur les

atomes de silicium situés à la surface des nano-cristallites.

On peut avancer que la taille des nano-cristaux pour le silicium méso-poreux se situe entre 7
5 et 100 nm et que la taille des nano-cristaux pour le silicium nano-poreux se situe entre 1 et 7 nm.

En supposant que chaque atome de silicium situé à la surface des nanocristallites peut se lier
seulement avec un atome d'hydrogène, on estime que la
10 valeur maximale du nombre de moles d'hydrogène stockables dans le silicium méso-poreux est de 12 millimoles par cm^3 et dans le silicium nano-poreux de 120 millimoles par cm^3 .

La capacité de stockage théorique de 120
15 millimoles par cm^3 dans le silicium nano-poreux conduit déjà à des valeurs concurrentes de solutions actuelles de stockage (hydrures métalliques solides et méthanol) comme le montre le tableau I ci-après. Cependant, ces capacités de stockage dans le silicium méso-poreux et
20 dans le silicium nano-poreux peuvent être nettement améliorées par leur broyage et/ou leur compactage.

Le compactage consiste à éliminer le vide (les nano-pores) séparant les nano-cristallites en compressant ces nano-structures poreuses. Cette
25 procédure permet de diminuer le volume occupé par le silicium chargé d'hydrogène en conservant la même masse. Le gain maximal théorique sur la capacité de stockage d'hydrogène par unité de volume est donné par la relation $1/(1-P)$ où P la porosité initiale. Par
30 exemple, pour une porosité de 75%, la capacité de

stockage est théoriquement multipliée par 4 après ce compactage.

A priori, la procédure de compactage est relativement simple et ne nécessite pas de dispositifs
5 onéreux.

Le broyage consiste à casser les nano-structures poreuses en les écrasant de manière contrôlée. Il peut être effectué, par exemple, en utilisant des appareils existant dans le commerce et
10 prévus pour broyer d'autres matériaux. Les inventeurs de la présente invention ont démontré que certaines morphologies nano-structurées peuvent être très facilement broyées, même manuellement par simple frittage entre deux surfaces polies.

15 La granulométrie de la « nano-poussière » obtenue ainsi (la nano-poussière est l'état des nano-structures poreuses après le broyage) dépend de la morphologie de la nano-structure poreuse initiale, ainsi que des paramètres de broyage. De plus, la
20 granulométrie peut être modifiée si les nano-structures sont traitées par un moyen physico-chimique avant le broyage.

La capacité de stockage d'hydrogène est alors améliorée d'un facteur $1+2(1-P)^2$ où P est la
25 porosité initiale. Par exemple, pour une porosité de 75%, la capacité de stockage augmente théoriquement de 12,5% après broyage.

L'opération de broyage sera suivie d'un compactage de la nano-poussière obtenue.

30 Le tableau I regroupe les performances théoriques du réservoir d'hydrogène selon l'invention

en fonction des nano-structures dérivées du silicium poreux.

Tableau 1

Nano-structures du silicium poreux constituant le réservoir	Silicium méso-poreux	Silicium nano-poreux	Silicium méso-poreux compacté	Silicium nano-poreux compacté	Poussière de silicium compactée
Nombre THEORIQUE de moles de H ₂ par cm ³	6 millimoles	60 millimoles	24 millimoles	240 millimoles	270 millimoles
$\rho_v(\text{H}_2)$ (kg H ₂ m ³)	12	120	48	480	540
$\rho_m(\text{H}_2)$ (% masse)	2	17	7,6	45	48

5

Pour ce tableau, les calculs ont été faits pour une porosité de 75% pour toutes les technologies de silicium.

Le tableau II compare les performances théoriques du réservoir d'hydrogène selon l'invention en fonction des nano-structures dérivées du silicium poreux utilisées par rapport aux moyens de stockage de l'art connu dans l'application piles à combustible.

15 Tableau II

	Technologie	énergie volumique disponible (Wh/l)	énergie massique disponible (Wh/kg)
invention	silicium méso-poreux + H ₂	475	800
	silicium nano-poreux + H ₂	4760	6775
	silicium méso-poreux compacté + H ₂	1900	3020
	silicium nano-poreux compacté + H ₂	19040	17920
	nano-poussière de silicium compactée + H ₂	21420	19080
art connu	Hydrogène gazeux	X	39670
	Hydrogène liquide*	2500	33000
	hydrures métalliques solides*	3300	370
	nanotubes de carbone*	32000	16000
	méthanol*	4900	6200

* ordres de grandeur figurant dans la littérature (aucune information sur le calcul n'étant disponible).

Pour ce tableau, les calculs ont été faits
5 pour une porosité de 75% pour toutes les technologies du silicium. La masse de l'emballage du réservoir n'est pas prise en compte.

A l'analyse de ce tableau, on constate que le silicium nano-poreux offre déjà des potentialités comparables à celles des hydrures métalliques solides et du méthanol. De plus, il est clair que la procédure de compactage améliore considérablement les potentialités de stockage de l'hydrogène, rendant le silicium méso-poreux beaucoup plus intéressant et
10 plaçant le silicium nano-poreux parmi les meilleures solutions.

Un réservoir d'hydrogène (hors emballage) à base de poussière de silicium compactée de $34,7 \text{ cm}^3$ et de 39 g, selon l'invention, peut alimenter
20 théoriquement un téléphone portable consommant 1W pendant un mois.

L'extraction de l'hydrogène du réservoir selon l'invention, en vue de son utilisation, peut être obtenue par un traitement thermique du réservoir ou un
25 traitement chimique (par exemple avec de l'éthanol). Il peut également être obtenu par application d'un rayonnement (par exemple ultra-violet), d'un champ électrique ou d'une énergie mécanique (par exemple une compression).

Une fois vidé par un moyen quelconque, le réservoir d'hydrogène selon l'invention peut être rechargé par un simple contact avec un acide.

Pour donner un ordre de grandeur des potentialités de production en masse, on estime qu'il faudrait anodiser une cinquantaine de plaquettes de silicium de 30 cm de diamètre, sur 500 μm d'épaisseur, pour obtenir 1 kg de nano-structures de silicium poreux. Ceci est facilement réalisable dans le milieu industriel.

REVENDICATIONS

1. Réservoir d'hydrogène comprenant une substance apte à stocker l'hydrogène, caractérisé en ce
5 que ladite substance est constituée de silicium nano-structuré.

2. Réservoir d'hydrogène selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite substance
10 est constituée de nanostructures de silicium méso-poreux et/ou nano-poreux.

3. Réservoir d'hydrogène selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite
15 substance est constituée de silicium nano-structuré, poreux et compacté.

4. Réservoir d'hydrogène selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite
20 substance est constituée de silicium nano-structuré, poreux, broyé et compacté.

5 Procédé de fabrication d'un réservoir d'hydrogène, caractérisé en ce qu'il consiste à
25 porosifier du silicium pour obtenir des nano-structures de silicium méso-poreux et/ou nano-poreux et à y stocker de l'hydrogène en créant des liaisons chimiques entre l'hydrogène et le silicium.

30 6. Procédé de fabrication selon la revendication 5, caractérisé en ce que la création des

liaisons chimiques entre l'hydrogène et le silicium est obtenue par l'intermédiaire d'un acide.

7. Procédé de fabrication selon le
5 revendication 5, caractérisé en ce qu'il consiste à faire subir à du silicium monocristallin, polycristallin ou amorphe une anodisation électrochimique mettant en œuvre un acide et permettant d'obtenir simultanément la porosification du silicium
10 et le stockage de l'hydrogène.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'acide mis en œuvre est de l'acide fluorhydrique.
15

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape postérieure consistant à compacter le silicium nano-structuré.
20

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, avant l'étape de compactage, une étape de broyage du silicium nano-structuré.
25

11. Procédé d'utilisation d'un réservoir d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que de l'hydrogène étant stocké dans le réservoir, le procédé comprend une étape
30 consistant à provoquer la rupture des liaisons

chimiques entre l'hydrogène et le silicium. pour extraire l'hydrogène.

12. Procédé d'utilisation selon la
5 revendication 11, caractérisé en ce que la rupture des liaisons chimiques entre l'hydrogène et le silicium est provoquée par un apport d'énergie choisie parmi l'énergie chimique, l'énergie thermique, l'énergie mécanique, l'énergie d'un rayonnement et l'énergie d'un
10 champ électrique.

13. Procédé d'utilisation selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de recharge du réservoir consistant
15 à mettre en contact ladite substance avec un acide.

14. Système à pile à combustible ou pile à combustible comprenant un réservoir d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.
20

15. Système à moteur à hydrogène ou moteur à hydrogène comprenant un réservoir d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.